


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08K 5/523, C08L 69/00 // (C08L 69/00, 55:02, 27:18)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07779
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	18. Februar 1999 (18.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04733 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1998 (29.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 34 663.4 11. August 1997 (11.08.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). AL- BERTS, Heinrich [DE/DE]; Schulstrasse 1a, D-51519 Odenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: FLAME-RESISTANT THERMOSTABLE POLYCARBONATE ABS MOULDING MATERIALS			
(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE WÄRMEFORMBESTÄNDIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to flame-resistant thermoplastic moulding materials containing: A) 5–95 pbw of an aromatic polycarbonate or polyester carbonate; B) 1–60 pbw of at least one graft polymer made of B.1) 5–95 %wt. of one or more vinyl monomers on B.2) 5–95 %wt. of at least one graft base with a glass transition temperature <10 °C and an average particle size (d₅₀-value) of 0.05–5 μm; C) 0–50 pbw of a thermoplastic vinyl copolymer; D) 0.5–20 pbw of at least one phosphorus compound with general formula (I), and optionally at least one other phosphorus compound which is different from the compounds of formula (I); E) 0.05–5 pbw of a fluorinated polyolefin.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend A. 5 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats oder Polyester-carbonats, B. 1 bis 60 Gew.-Teile wenigstens eines Pfropfpolymerisats von B.1. 5 bis 95 Gew.- % eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf B.2. 5 bis Gew.- % einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur < 10 °C und einer mittleren Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,05 bis 5 μm, C. 0 bis 50 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat, D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile wenigstens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) und gegebenenfalls wenigstens einer weiteren von Verbindungen der Formel (I) unterschiedlichen Phosphorverbindung, E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flammwidrige wärmeformbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine hohe Wärmeformbeständigkeit, aufweisen.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfropfpolymerisaten beschrieben, die mit monomeren und/oder oligomeren Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können.

In EP-A-0363608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Für manche Anwendungen, wie beispielsweise Formteile im Inneren von Gehäuseteilen, ist die Wärmeformbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen herzustellen, die eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit neben der erforderlichen hohen Flammwidrigkeit aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mono- und/oder Oligophosphorverbindungen flammwidrige Formmassen erhalten werden, die Formkörpern mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau und einer herausragenden Wärmeformbeständigkeit, ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

- 30 A) 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyesterarbonat

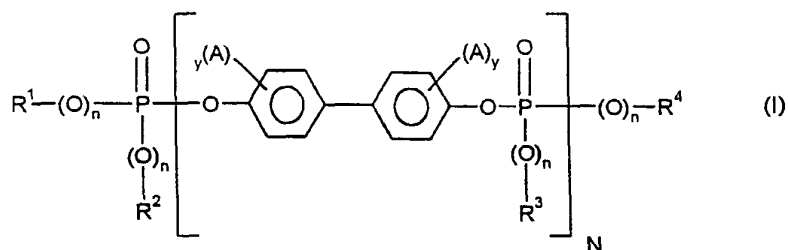
B) 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile, wenigstens eines Pfropfpolymerisats von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf

B.2 5 bis 95, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise 0°C , besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$ und einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,20 bis 0,35 μm , besonders bevorzugt 0,25 bis 0,30 μm ,

C) 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25, Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, wenigstens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

A unabhängig voneinander, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, C_6 - C_{10} -Aryl, vorzugsweise Phenyl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,

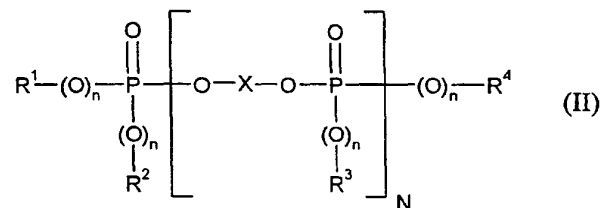
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes
 C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder
 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder
 C_7 - C_{12} -Aralkyl,

y jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

N 0,3 bis 30 bedeuten

und gegebenenfalls weitere(n) Phosphorverbindung(en) der nachstehenden
 Formel II



in der die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n und N die oben angegebene Bedeutung ha-
 ben und

X für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30
 C-Atomen mit Ausnahme von Diphenyl steht,

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt
 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile, fluoriertes Polyolefin

wobei die Summe der Gew.-Teile aller Komponenten A+B+C+D+E 100 ergibt.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekann-

5 ten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Interscience Publishers, 1964, sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

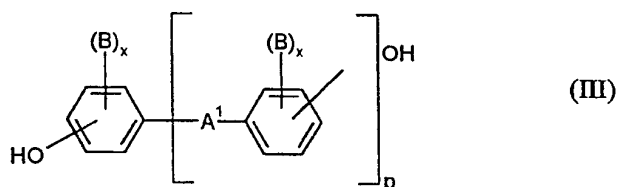
10

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von

15 Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

20

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)

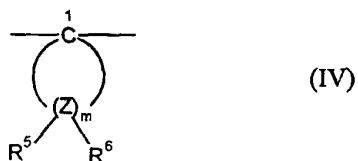


wobei

25

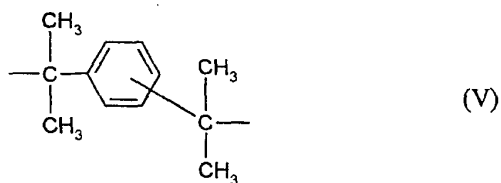
A¹ eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, welches mit weiteren ge-

gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, oder ein Rest der Formel



5

oder ein Rest der Formel (V)



10 B unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, C₆-C₁₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Benzyl,

15 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

20 R⁵ und R⁶ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl,

Z Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten,

25

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z

R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

- 5 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole wie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

10

- Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Diphenylphenol, Bisphenol-A, 2,4- Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate
15 wie beispielsweise 2,2-Bis-(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

- 20 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

- Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete
25 Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden
30 Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-% und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an \geq drei-funktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit \geq drei phenolischen Gruppen.

10

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate als Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen), Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise aus US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z.B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

15

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere an 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

20

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

25

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

30

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrechern auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis-[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren.

- 5 Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen.

- 10 Sowohl die Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

- Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

- 15 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

- 20 Die erfindungsgemäß Komponente B stellt Pfropfpolymerisate dar. Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Thoughened
- 25 Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate B sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.
- 30

Bevorzugte Pfropfpolymerisate B umfassen Pfropfpolymerisate aus:

- B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus
- 5 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen-
oder methyalkernsubstituierten Styrolen, Methylmeth-
acrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und
- 10 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methyl-
methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw.
phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen
dieser Verbindungen auf
- 15 B.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien-
und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur
unter -10°C,

Bevorzugte Pfropfpolymerisate B sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder
(Meth)-Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen B.2 wie Polybutadiene, Buta-
dien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der
20 DE-OS 1 694 173 (=US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Meth-
acrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen ge-
pfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate,
Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (=US-PS
25 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der
DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS
1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate B sind erhältlich durch Pfropfreaktion von

- 5 α 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat B, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pfropfaufgabe B.1 auf.
- 10 β 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat B, eines Butadienpolymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β , Butadienresten als Pfropfgrundlage B.2,

- 15 wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage β mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfropfpolymerisats B.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm beträgt.

- 20 (Meth)-Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

- 25 Die Pfropfgrundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage β besteht aus reinem Polybutadien.

Der Pffropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pffropfmonomeren zur Pffropfgrundlage und ist dimensionslos.

5 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

10 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. auch Pffropfpolymerisate aus

τ. 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $< -20^{\circ}\text{C}$ als Pffropfgrundlage B.2 und

15 δ. 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pffropfmonomere C.1.

20 Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ, anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

25 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allyl-
30 methacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

5

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

10 Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfgrundlage τ .

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage τ zu beschränken.

15

Bevorzugt „andere“ polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage τ dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkyl-
20 ether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

20

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pffropf-
25 aktiven Stellen, wie sie in DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

25

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag,
30 Stuttgart 1977).

30

Die Pfropfpolymerisate B können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

5 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

10 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

15 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mitanfallen.

20 Komponente C

Die Komponente C umfaßt wenigstens ein thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat.

25 Geeignet sind als (Co)Polymerisate C Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide, wie ungesättigte Nitrile, (Meth)Acrylsäure- C_1 - C_8 -Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate wie Anhydride und Imide ungesättigter Carbonsäuren.

Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus
30

C.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten, wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol,

und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylestern, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, und

- 5 C.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide, wie ungesättigte Nitrile, beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure und/oder Derivate, wie Anhydride und Imide ungesättigter Carbonsäuren, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid.

10

Die (Co)Polymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

- 15 Die (Co)Polymerisate gemäß C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

20

(Co)Polymerisate gemäß Komponente C entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfropft werden. Die gegebenenfalls erfindungsgemäß auch einzusetzende Menge an C bezieht diese Nebenprodukte

25 der Pfropfpolymerisation von B nicht ein.

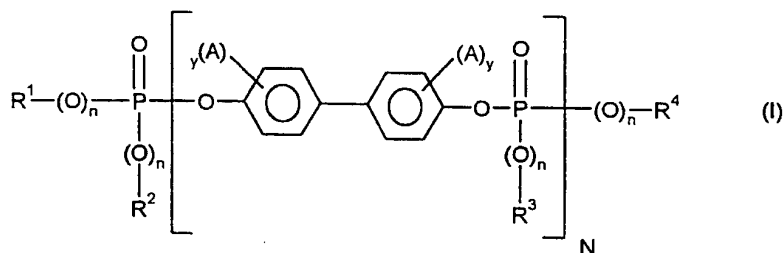
30

Liegt die Komponente C in den Formmassen vor, so sollte das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:2 liegen, um für bestimmte Einsatzzwecke das gewünschte mechanische Wertenniveau zu erreichen.

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammenschutzmittel wenigstens eine Phosphorverbindung der Formel (I)

5



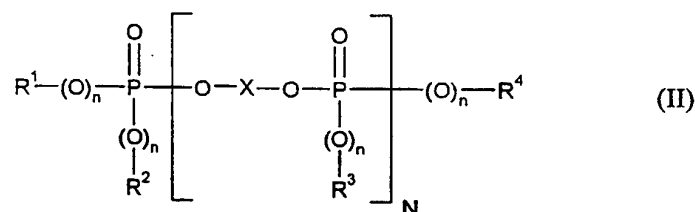
10 In der Formel haben die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , A sowie n und y die oben angegebene Bedeutung. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und A können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten

15 N steht für Werte von 0,3 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6. Bei Gemischen von Phosphorverbindungen kann N die obengenannten durchschnittlichen Werte annehmen. In diesem Gemisch können Monophosphorverbindungen und/oder oligomere und/oder polymere Phosphorverbindungen enthalten sein. Im Falle von $N = 0$ beschreibt die Formel (I) Monophosphorverbindungen.

20

Die Komponente D kann zum Teil (höchstens bis 75 Gew%) durch wenigstens eine von Verbindungen der Formel (I) unterschiedliche Mono- und/oder Oligo- und/oder Poly-Phosphorverbindung der Formel (II)

25



ersetzt werden, in der die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n und N die oben angegebene Bedeutung haben und

X in der Formel (II) für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen mit Ausnahme von Diphenyl steht. Bevorzugte Reste leiten sich von Diphenolen gemäß Formel (III) wie z. B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten ab.

Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (I), vorzugsweise mono- und/oder oligomeren Phosphaten der Formel (I), mit durchschnittlichen N -Werten von 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 werden als Komponente D besonders bevorzugt eingesetzt.

Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% aus oligomeren- und aus 90 bis 10 Gew.-% aus Mono-Phosphorverbindungen der Formel (I). Vorzugsweise werden die monomeren Phosphorverbindungen und/oder Mono-Phosphatverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphatverbindungen gemischt.

Als Monophosphorverbindungen, d.h. $N = 0$ kommen Verbindungen in Frage wie Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensub-

stituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

- 5 Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie bzw. lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (vgl. z.B. Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 179; Houben-Weyl, Methoden der Organischen chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177).

10

Komponente E

- Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 15 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugt fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen (Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine 20 sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 25 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

- Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale 30 bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent

2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.
- 10 Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.
- 15 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines fluorierten Polyolefins E vermischt; geeignete Emulsionen von fluorierten Polyolefinen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.
- 20 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B schließt den Anteil des Pffropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen nicht ein.
- 25 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C.
- 30 Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive,
5 wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie
Farbstoffe, Pigmente und/oder Verstärkungsmaterialien enthalten. Als anorganische
Verstärkungsmaterialien kommen Glasfasern, ggf. geschnitten oder gemahlen, Glas-
perlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glim-
mer, Mika, Kohlefasern in Frage. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial ge-
10 schnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 mm
und einem Durchmesser von $<20\mu\text{m}$ in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen
eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus wenigstens eine polare
15 Verbindung wenigstens eines der Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8.
Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der
Gruppe von Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff,
Wasserstoff und Silizium als feinstverteiltes anorganisches Pulver enthalten.
Vorzugsweise werden als polare Verbindung ein Oxid oder Hydroxid, vorzugsweise
20 TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Eisenoxide, deren Mischungen und
dotierte Verbindungen, besonders bevorzugt Böhmit oder TiO_2 , mit einem durch-
schnittlichen Teilchendurchmesser von $<200\text{ nm}$, vorzugsweise $0,1 - 100\text{ nm}$, beson-
ders bevorzugt $1 - 50\text{ nm}$, eingesetzt.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können ein oder mehrere weitere, gegebenenfalls
synergistisch wirkenden Flammenschutzmittel enthalten. Beispielhaft werden als weitere
Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether,
Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid,
Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische
30 Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen, wie An-
timonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid,
Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat und Zinnoxid

sowie Siloxanverbindungen genannt. Diese Flammenschutzmittel werden im allgemeinen in einer Menge bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf die Gesamt-Formmasse) zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel, Nanopartikel sowie Antistatika und Verstärkungsmaterialien und Flammenschutzmittel, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknethern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von Formteilen, wo besonders hohe Ansprüche an die Wärmeformbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

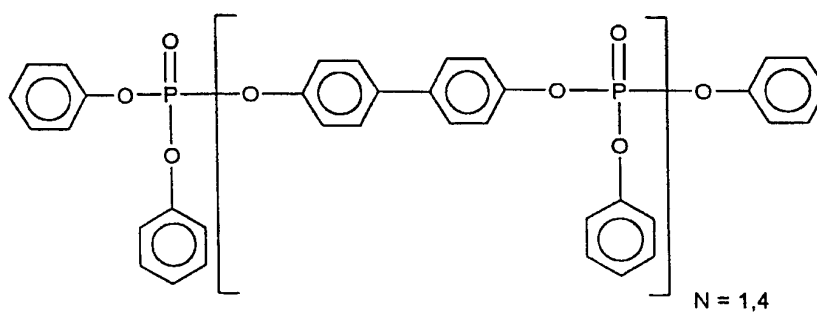
10

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15

Komponente C

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente DD 1

25

D 2 als Vergleich

Fyrolflex RDP® der Firma Akzo auf Basis m-Phenylens-bis(diphenyl)-phoshat.

5 **Komponente E**

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E) in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 µm.

15

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO₄ (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

25

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis E erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

5

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³ bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460.

10

Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³, Masse-temperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt und 5 min bzw. 10 min bei Zimmertemperatur im Testmedium simultan gelagert. Die Vordehnung δ_x beträgt 0,2 - 2,4 %. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit der Vordehnung beurteilt.

15

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

20

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2	3
Vergleich			
Komponenten			
[Gew.-Teile]			
A	66,7	66,7	66,7
B	7,3	7,3	7,3
C	9,4	9,4	9,4
D 1	-	12,0	14,0
D 2	12,0	-	-
E	4,2	4,2	4,2
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften:			
Vicat B 120 [°C]	94	115	112
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	42	59	60
ESC-Verhalten			
10min/2,4%			kein Bruch
5min/2,4%		BR 5:00	
5min/1,6%	BR 5:00		

- 5 Aus der Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Formmassen eine sehr gute Eigenschaftskombination der mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine Verbesserung der Spannungsrißbeständigkeit, Kerbschlagzähigkeit und der Wärmeformbeständigkeit zeigen.

Patentansprüche

1. Flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A. 5 bis 95 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat

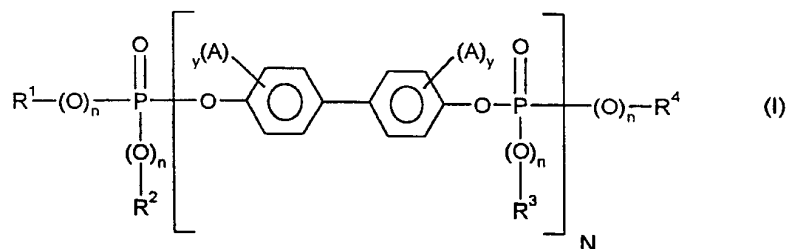
B. 1 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von

10 B.1 5 bis 95 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf

B.2 5 bis 95 Gew.-% einen oder mehrere Pfropfgrundlagen mit einer Glas-
umwandlungstemperatur $< 10^{\circ}\text{C}$ und einer mittleren Teilchengröße
(d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm ,

15 C. 0 bis 50 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat,

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



20 worin

A unabhängig voneinander, Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl,
 C_7 - C_{12} -Aralkyl,

25 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes
 C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder

C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

y jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4

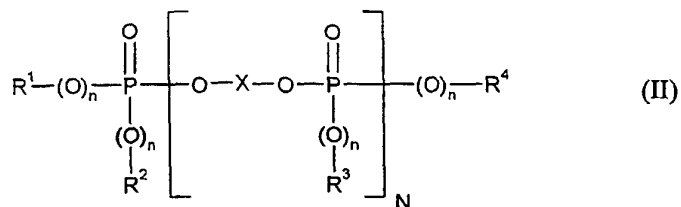
5

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N 0,3 bis 30 bedeuten

10

und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Verbindung(en) der Formel (II)



in der die Reste R¹, R², R³, R⁴, n und N die oben angegebene Bedeutung haben und

15

X in der Formel (II) für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen mit Ausnahme von Diphenyl steht.

20

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe der Gew.-Teile aller Formmassenkomponenten 100 ergibt.

2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei die Phosphorverbindungen der Formel (I) ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20 aufweist.

25

3. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei in Formel (I) bzw. Formel (II) R_1 bis R_4 jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen- und/oder Alkyl substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeutet und X sich von aromatischen Diphenolen, vorzugsweise Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon mit Ausnahme von Diphenyl, welche gegebenenfalls chloriert, bromiert und/oder alkyliert sein können, ableitet.
4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Phosphorverbindung der Formel (II) Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid sind.
5. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Phosphorverbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls (II) ein Gemisch von Phosphorverbindungen mit durchschnittlichen Werten für N von 0,5 bis 10 sind.
6. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die fluorierten Polyolefine E hochmolekulare Polymere mit Fluorgehalten von 65 bis 76 Gew.-%, mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 0,08 bis 20 μm und einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 sind.
7. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 6, die 0,01 bis 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines weiteren Flammenschutzmittels enthalten.
8. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthaltend 10 bis 90 Gew.-Teile der Komponente A) 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D.

9. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthaltend 20 bis 80 Gew.-Teile der Komponente A, 2 bis 30 Gew.Teile der Komponente B und 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente D.
- 5
10. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Pfropfgrundlage C.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.
- 10
11. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe von Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silizium.
- 15
12. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel, anorganische Verstärkungsmaterialien, Nanopartikeln und/oder Antistatika enthalten.
- 20
13. Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Formkörpern.
- 25
14. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/523 C08L69/00 //(C08L69/00, 55:02, 27:18)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 731 140 A (CHEIL) 11 September 1996 see page 3, paragraph 1; claims 1,6 ---	1,2,10, 13,14
A	EP 0 640 655 A (BAYER) 1 March 1995 cited in the application see page 7, paragraph 1 see page 9, paragraph 1 see page 9, paragraph 30 - page 10, paragraph 48 ---	1,2,10, 12-14
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12 March 1997 see examples --- -/--	1,11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1998

Date of mailing of the international search report

23/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04733

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 059 (C-270), 15 March 1985 & JP 59 193920 A (NIPPON ESTER KK), 2 November 1984 see abstract -& JP 59 193920 A (NIPPPON ESTER KK) siehe Seite 142, Verbindung "D" -----	1,2
A	EP 0 771 851 A (GEN. ELECTRIC) 7 May 1997 see page 4, line 16 - line 18 see page 6, line 25 - line 30 -----	1,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04733

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 731140 A	11-09-1996	JP 2756426 B JP 8253666 A	25-05-1998 01-10-1996
EP 640655 A	01-03-1995	DE 4328656 A JP 7082466 A US 5672645 A	02-03-1995 28-03-1995 30-09-1997
EP 761746 A	12-03-1997	DE 19530200 A	20-02-1997
EP 771851 A	07-05-1997	CN 1158342 A JP 9188808 A	03-09-1997 22-07-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08K5/523 C08L69/00 //(C08L69/00,55:02,27:18)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 731 140 A (CHEIL) 11. September 1996 siehe Seite 3, Absatz 1; Ansprüche 1,6 ---	1,2,10, 13,14
A	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 7, Absatz 1 siehe Seite 9, Absatz 1 siehe Seite 9, Absatz 30 - Seite 10, Absatz 48 ---	1,2,10, 12-14
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12. März 1997 siehe Beispiele --- -/--	1,11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. Dezember 1998		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 23/12/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Engel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 059 (C-270), 15. März 1985 & JP 59 193920 A (NIPPON ESTER KK), 2. November 1984 siehe Zusammenfassung -& JP 59 193920 A (NIPPPON ESTER KK) siehe Seite 142, Verbindung "D" -----	1,2
A	EP 0 771 851 A (GEN. ELECTRIC) 7. Mai 1997 siehe Seite 4, Zeile 16 - Zeile 18 siehe Seite 6, Zeile 25 - Zeile 30 -----	1,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04733

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 731140 A	11-09-1996	JP 2756426 B JP 8253666 A	25-05-1998 01-10-1996
EP 640655 A	01-03-1995	DE 4328656 A JP 7082466 A US 5672645 A	02-03-1995 28-03-1995 30-09-1997
EP 761746 A	12-03-1997	DE 19530200 A	20-02-1997
EP 771851 A	07-05-1997	CN 1158342 A JP 9188808 A	03-09-1997 22-07-1997